

การศึกษาเชิงทฤษฎีของสารอนุพันธ์ของเอ็น-คูมาริน ที่ใช้เป็นสารเรืองแสงสำหรับเป็น
สารเรืองแสงในไดโอดเรืองอินทรีย์โดยการคำนวณแบบ ทีดี-ดีเอฟที

Theoretical Investigation of *N*-Coumarin Derivatives as Emitting Material for Organic
Light Emitting Diodes (OLEDs): TD-DFT study

เยาวรัตน์ สุระโคตร, ทิตยา สุนนท์นาม, ทวีศักดิ์ สุดยอดสุข, ทินกร แก้วอินทร์, สายันต์ แสงสุวรรณ,

วินิช พรอมอารักษ์ และ ศิริพร จึงสุทธิวงษ์

ศูนย์อิเล็กทรอนิกส์สารอินทรีย์และพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้รายงานผลการศึกษสมบัติทางโครงสร้างและพลังงานของโมเลกุลที่เป็นอนุพันธ์ของสารเอ็นคูมาริน ที่มีสมบัติเป็นสารเรืองแสงสำหรับใช้เป็นสารเรืองแสงในไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ โดยมีโมเลกุลหลักเป็นเอ็นคูมาริน มีหมู่ปิดท้ายเป็นไพรีน และคาร์บาโซล-ไพรีน ซึ่งได้เปรียบเทียบจำนวนของหมู่ไพโรฟีน โดยอาศัยการคำนวณทางเคมีควอนตัม และคำนวณโครงสร้างที่สภาวะพื้น โดยใช้ระเบียบวิธีเด้นซิติฟังก์ชันแนล (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G (d,p) คำนวณโครงสร้างที่สภาวะเร้าโดยวิธี CIS ที่ระดับเดียวกัน รวมทั้งศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและคำนวณค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gab}) และสเปกตรัมการเรืองแสง และคำนวณค่า E_{em} โดยใช้ระเบียบวิธี TD-DFT ผลการศึกษาพบว่า ค่า E_{gab} ของโมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py คือ 3.04, 2.67 และ 2.51 eV ตามลำดับ จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงพบว่า โมเลกุลดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 407, 463 และ 492 นาโนเมตร ตามลำดับ สเปกตรัมเกิดเรดชิฟท์เมื่อเพิ่มจำนวนไพโรฟีน และเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 488, 490 และ 539 นาโนเมตร ตามลำดับ ผลการคำนวณที่ได้มีค่าสอดคล้องกับผลการทดลอง ดังนั้นโมเลกุลเป้าหมายทั้งสามชนิดเป็นโมเลกุลมีสมบัติที่ดี สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเรืองแสงในไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ นอกจากนี้เราสามารถระเบียบวิธีดังกล่าวออกแบบโครงสร้างของอนุพันธ์ของสารเอ็นคูมารินชนิดใหม่เพื่อให้มีโครงสร้างและพลังงานที่เหมาะสมในการใช้เป็นสารเรืองแสงในไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ได้

คำสำคัญ : ทฤษฎีเด้นซิติฟังก์ชันแนล (DFT) ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ (OLEDs) อนุพันธ์ของสารเอ็นคูมาริน

Abstract

In this research, the structure and energetic properties of *N*-Coumarin derivatives as the emitting material for Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) were investigated by means of quantum mechanic calculations based on density functional theory (DFT). *N*-Coumarin acts as core molecule and Pyrene and Carbazole-Pyrene as end-capped moieties. The ground state structure of *N*-Coumarin derivatives were optimized at the B3LYP/6-31G (d,p) level, the absorption spectra of these molecules was studied by TD-DFT//B3LYP/6-31G (d,p) level, and the emission spectra was also calculated by TD-DFT method on the basis of optimized excited state geometries by CIS/B3LYP/6-31G (d,p) level. All calculations were implemented in the Gaussian 03 program. It was found that the absorption spectra of CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ and CT₂Py are located at 407, 463 and 492 nm respectively and E_{gab} of all molecules are 3.04, 2.67 and 2.51 eV respectively, which are considerably red shifted relative to thiophene and bithiophene respectively. The calculated values of the emission wavelength of all molecules were located at 488, 490 and 539 nm respectively, corresponding to experimental observations. It was found that *N*-Coumarin derivatives can be used as the emitting material for Organic Light Emitting Diodes. Furthermore, it

was demonstrated that TDDFT provides an accurate performance and can be one of the useful and affordable methods for future studies involving conjugated organic materials in OLEDs.

Keywords: Density Functional Theory, Organic Light Emitting Diodes, N-Coumarin derivatives

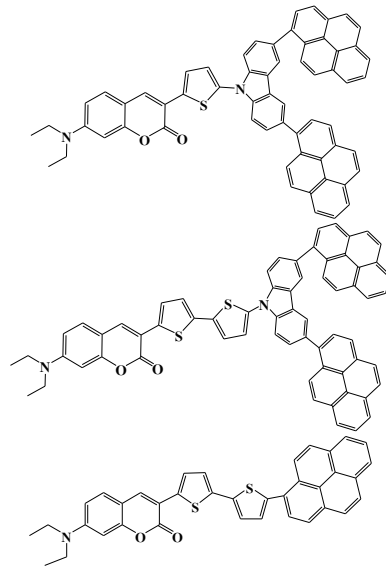
1. บทนำ

ปัจจุบันมีการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตหน้าจอแสดงผลภาพสี ที่มีลักษณะบาง มุมมองภาพกว้าง หน้าหนักเบา ราคาถูก และสามารถขึ้นรูปง่าย (Vinich and Somsak, 2007.) การศึกษาพบว่าไดโอดเรืองแสงอินทรีย์มีอายุการใช้งานได้ยาวนานถึง 40,000 ชั่วโมง สำหรับชั้นสารเรืองแสงสีแดงและสีเขียวแต่สีน้ำเงินมีอายุการใช้งานได้เพียง 10,000 ชั่วโมง เกิดการขีดจางทำให้มีความสนใจที่จะพัฒนาสารเรืองแสงสีน้ำเงินให้มีประสิทธิภาพการเรืองแสงที่ดีและมีอายุการใช้งานได้นาน พร้อมทั้งพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาโมเลกุลสารเรืองแสงสีน้ำเงิน ตัวอย่างเช่น อนุพันธ์ของฟลูออรีน ฟีนิลลีน และคูมาริน เป็นต้น

อนุพันธ์คูมารินถูกศึกษากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีข้อดีหลายประการคือ มีความเสถียรทางแสง สามารถละลายได้ในตัวทำละลายทั่วไป สังเคราะห์ง่ายและให้ประสิทธิภาพการเรืองแสงสูง (Tianzhi and et al., 2009) อนุพันธ์ไพรีนมีสมบัติเป็นสารส่งผ่านประจุบวก เนื่องจากในโครงสร้างโมเลกุลมีอิเล็กตรอนหนาแน่น (Chao and et al., 2006) คาร์บาโซลนิยมใช้เป็นหมู่ปิดท้ายในโมเลกุลสารเรืองแสงและแสดงสมบัติเป็นสารส่งผ่านประจุบวก (Vinich and et al., 2007) ไธโอพีนมีลักษณะโมเลกุลที่แบนราบจึงถูกใช้เป็นตัวเชื่อมระหว่างโมเลกุลสารเรืองแสงและหมู่ปิดท้าย เพื่อเพิ่มความยาวคอนจูเกชัน (Vinich and et al., 2007)

การศึกษาทางด้านทฤษฎีโดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับในกลุ่มนักวิจัยด้านเคมีคำนวณ และสามารถให้ข้อมูลที่ถูกต้องทำให้เข้าใจถึงสมบัติในระดับโมเลกุล ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีนี้สามารถทำนายแนวโน้มสมบัติทางโครงสร้าง ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO และสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลที่เหมาะสมเพื่อนำมาเป็นโมเลกุลต้นแบบ ก่อนการสังเคราะห์ ส่งผลให้สามารถเลือกแนวทางการสังเคราะห์

เฉพาะโมเลกุลที่มีสมบัติที่ดีสำหรับ OLEDs ซึ่งทราบได้จากการคำนวณโดยระเบียบวิธี Density Functional Theory, (DFT) (Bo and et al., 2009; Wenwei and Wensheng, 2008) ดังนั้นในงานวิจัยผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษา คอนฟอร์เมชันของของโมเลกุลที่ได้จากการสังเคราะห์ และใช้วิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัมมาใช้เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO และสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลที่ได้จากการสังเคราะห์มีโครงสร้างชนิด D- π -A โมเลกุลของคูมารินเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (Donor) มีหมู่ปิดท้ายเป็นไพรีน และคาร์บาโซล-ไพรีนทำหน้าที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน (Acceptor) และใช้โมเลกุลไธโอพีนเป็นโมเลกุลเชื่อมต่อแบบไพคอนจูเกชันเพื่อให้โมเลกุลเป้าหมายมีสมบัติสามารถส่งผ่านประจุบวกและอิเล็กตรอน รวมไปถึงสามารถเรืองแสงได้ดีอีกด้วย โครงสร้างของ CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py แสดงดังรูปที่ 1 ผลการคำนวณที่ได้นำไปเปรียบเทียบกับ การทดลอง



รูปที่ 1 โครงสร้างของโมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py

2. วิธีดำเนินการวิจัย

คำนวณโครงสร้างโมเลกุลเพื่อทำนายสมบัติทางโครงสร้าง ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO และสมบัติเชิงแสงของโมเลกุล โดยการปรับโครงสร้างที่สภาวะพื้นใช้ระเบียบวิธี Density functional theory (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p) และคำนวณโครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นโดยใช้ระเบียบวิธี single excitation configuration interaction (CIS) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p) ต่อจากนั้นนำโครงสร้างเหมาะสมในสภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้นมาคำนวณค่าพลังงานการกระตุ้นด้วยระเบียบวิธี Time dependent-Density functional theory (TD-DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p) ด้วยโปรแกรม Gaussian 03 จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลของลักษณะโครงสร้างและพลังงานที่คำนวณได้ ทำนายสมบัติของโมเลกุล

3. ผลการวิจัย

3.1 ศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้าง

โครงสร้างสภาวะพื้นของโมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py คำนวณโดยระเบียบวิธี DFT/B3LYP/6-31G(d,p) และโครงสร้างที่สภาวะเร้า คำนวณโดยวิธี CIS/B3LYP/6-31G(d,p) แสดงดังรูปที่ 2 ค่ามุมไดฮีดรอลของโมเลกุลทั้ง 3 แสดงดังตารางที่ 1 ที่สภาวะพื้นโมเลกุลทั้ง 3 พบว่าโมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py มีค่ามุมไดฮีดรอล คูมาริน-ไฮโอฟิน C-T เท่ากับ 9.49°, 1.62° และ 0.55° ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นคาร์บาโซล-ไพรีน เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างโมเลกุลที่มีไฮโอฟินหนึ่งหน่วย (CTCz(Py)₂) และ ไฮโอฟินสองหน่วย (CT₂Cz(Py)₂) ค่ามุมระหว่างระนาบคูมาริน และไพรีน มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อไฮโอฟินเพิ่มขึ้น สำหรับโมเลกุลที่ไม่มีหมู่คาร์บาโซล ผลการทดลองพบว่า ค่ามุมระหว่างระนาบคูมาริน และไพรีนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์มากที่สุด จากนั้นเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างที่สภาวะเร้า และสภาวะพื้นของโมเลกุลที่มีไฮโอฟินสองหน่วย (CT₂Py และ CT₂Cz(Py)₂) ผลจากการคำนวณพบว่า ระนาบไฮโอฟิน-ไฮโอฟิน (T-T) ของโครงสร้างที่สภาวะพื้น โมเลกุล CT₂Py และ CT₂Cz(Py)₂ มีค่ามุมไดฮีดรอล T-T เท่ากับ 12.92° และ 16.66° ตามลำดับและระยะระหว่างไฮโอฟิน-ไฮโอฟิน (T-T) เท่ากับ 1.45 Å และ 1.45 Å ในขณะที่โครงสร้างที่สภาวะเร้าของทั้งสองโมเลกุลมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ มุมไดฮีดรอล

T-T ที่สภาวะเร้า ของโมเลกุล CT₂Py และ CT₂Cz(Py)₂ เท่ากับ 1.26° และ 0.37° ตามลำดับและระยะระหว่างไฮโอฟิน-ไฮโอฟิน (T-T) เท่ากับ 1.40 Å และ 1.41 Å กล่าวคือ เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้น โครงสร้างของโมเลกุลจะมีลักษณะเป็น Quinoid structure ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้นในโมเลกุลชนิดคอนจูเกชัน ที่มีวงอะโรมาติกเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเดี่ยว โดยพันธะคู่มีการเคลื่อนที่ออกมาจากวงอะโรมาติก เกิดพันธะคู่ระหว่างไฮโอฟิน 2 วงที่อยู่ติดกัน และทำมุมเป็นระนาบเดียวกัน

นอกจากนั้นเมื่อเปรียบเทียบความเป็นโคพลานาของโมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายต่างกันคือโมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นไพรีน (CT₂Py) และโมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นคาร์บาโซล-ไพรีน (CT₂Cz(Py)₂) พบว่าโมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นไพรีนมีความเป็นโคพลานามากกว่าโมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นคาร์บาโซล-ไพรีน ระนาบไฮโอฟิน-ไพรีน (T-Py) ในโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นไพรีน มีค่ามุมไดฮีดรอลเท่ากับ 45.37° ในขณะที่โมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นคาร์บาโซล-ไพรีน มีค่ามุมไดฮีดรอลระหว่างหมู่ไฮโอฟินกับคาร์บาโซลเกือบเป็นมุมตั้งฉากกัน ค่ามุมไดฮีดรอล T-Cz เท่ากับ 72.06° กล่าวคือโมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นคาร์บาโซล-ไพรีนมีโครงสร้างขนาดใหญ่ทำให้เกิด steric effect ส่งผลให้ระนาบของหมู่ปิดท้ายและหมู่เชื่อมต่อกันเกือบตั้งฉากกัน เพื่อลด steric effect

3.2 แผนภาพระดับพลังงาน HOMO และ LUMO

แผนภาพระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ของโมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py แสดงดังรูปที่ 3 ผลจากการคำนวณแสดงให้เห็นว่าที่ระดับพลังงาน HOMO อิเล็กตรอนมีการกระจายตัวทั้งโมเลกุล ซึ่งอิเล็กตรอนกระจายบริเวณที่เป็น C=C มีลักษณะเป็น π-bonding ที่ระดับพลังงาน LUMO ของโมเลกุล CTCz(Py)₂ และ CT₂Cz(Py)₂ มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนอยู่ที่หมู่คูมารินและไฮโอฟิน ส่วนโมเลกุล CT₂Py มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนอยู่ทั้งโมเลกุล ซึ่งไม่มีการกระจายของอิเล็กตรอนบริเวณที่เป็น C=C มีลักษณะเป็น π-antibonding เกิดการทรานสิชันจาก HOMO ไปยัง LOMO แบบ π-π*

เปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนได้จากการคำนวณ Density of state (DOS) แสดงดัง ตารางที่ 2 ใช้อธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนซึ่งคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่หมู่ต่างๆ โดยแบ่งเป็น 4

หมู่ ได้แก่ คูมาริน ไธโอพีน คาร์บาโซลและไพรีน จากผลการคำนวณ พบว่าโมเลกุล CTCz(Py)₂ ที่ระดับพลังงาน HOMO อิเล็กตรอนจะกระจายตัวหนาแน่นบริเวณหมู่ คาร์บาโซล-ไพรีน ค่าความเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่คูมาริน ไธโอพีน คาร์บาโซลและไพรีน ได้เท่ากับ 7%, 8%, 32% และ 54% ตามลำดับ เมื่อถูกกระตุ้นไปที่ LUMO อิเล็กตรอนจะกระจายตัวหนาแน่นบริเวณหมู่คูมาริน-ไธโอพีน อิเล็กตรอนที่ คูมาริน ไธโอพีน คาร์บาโซลและไพรีน ได้เท่ากับ 79%, 20%, 1% และ 0% ตามลำดับ การทรานสิชันจาก HOMO ไปยัง LUMO เป็นแบบ $\pi-\pi^*$ ของหมู่ ไธโอพีน เมื่อเพิ่มไธโอพีนเป็น 2 หน่วย สำหรับโมเลกุล CT₂Cz(Py)₂ เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน(delocalization) ได้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ CTCz(Py)₂ คือ ที่ระดับพลังงาน HOMO ค่าความเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่คูมาริน ไธโอพีน คาร์บาโซล1 คาร์บาโซล2 และไพรีน ได้เท่ากับ 20%, 17%, 12%, 18% และ 32% ตามลำดับ พบว่าอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโมเลกุล ไม่หนาแน่นเฉพาะบริเวณใดบริเวณหนึ่ง เนื่องจากการเพิ่มจำนวนไธโอพีนทำให้เกิดการคอนจูเกชันได้ดียิ่งขึ้น เมื่อถูกกระตุ้นไปที่ LUMO อิเล็กตรอนส่วนใหญ่อยู่ที่ คูมาริน และไธโอพีน อิเล็กตรอนที่คูมาริน ไธโอพีน1 ไธโอพีน2 คาร์บาโซลและไพรีน ได้เท่ากับ 65%, 22%, 12%, 1% และ 0 % ตามลำดับ การทรานสิชันจาก HOMO ไปยัง LUMO เป็นแบบ $\pi-\pi^*$ ของ

หมู่คูมาริน-ไธโอพีน นอกจากนั้นเรายังพบอีกว่า ระดับพลังงาน LUMO ของโมเลกุลที่มีหมู่คาร์บาโซล CTCz(Py)₂ และ CT₂Cz(Py)₂ ไม่มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนไปที่หมู่ไพรีน นั่นคือการทรานสิชันของหมู่ปิดท้ายคาร์บาโซล-ไพรีน ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ จากผลการคำนวณค่ามุมไดฮีดรอลที่สภาวะพื้นของโมเลกุลที่มีคาร์บาโซล CTCz(Py)₂ และ CT₂Cz(Py)₂ ค่ามุมระหว่างระนาบของไธโอพีนกับคาร์บาโซลมีค่าเกือบตั้งฉาก แต่อิเล็กตรอนยังสามารถเคลื่อนที่ไปยังคาร์บาโซลและไพรีนได้ เนื่องจากการเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมไนโตรเจนนั่นเอง ส่วนโมเลกุล CT₂Py การกระจายตัวของอิเล็กตรอน แบ่งเป็น 3 หมู่ ได้แก่ คูมาริน ไธโอพีน และไพรีน พบว่า ที่ระดับพลังงาน HOMO อิเล็กตรอนกระจายตัวทั้งโมเลกุล การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (delocalization) เกิดได้ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสองโมเลกุลแรกเนื่องจากโมเลกุลมีลักษณะเป็นโคพลาแนมมากที่สุด ค่าความเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่คูมาริน ไธโอพีน และไพรีน ได้เท่ากับ 28%, 55% และ 17% ตามลำดับ เมื่อถูกกระตุ้นไปที่ LUMO อิเล็กตรอนที่คูมาริน ไธโอพีนและไพรีน ได้เท่ากับ 56%, 32% และ 13% ตามลำดับ การทรานสิชันจาก HOMO ไปยัง LUMO เป็นแบบ $\pi-\pi^*$ ทรานสิชันของทั้งสามหมู่ฟังก์ชันที่คอนจูเกตกัน

ตารางที่ 1 ค่ามุมไดฮีดรอล หน่วยเป็นเป็นองศา (°) ของโมเลกุล CTCz(Py)₂, CTCz(Py)₂ และ CT₂Py และ ค่าในวงเล็บคือค่าระยะห่างระหว่างหมู่ฟังก์ชัน หน่วยเป็นอังสตรอม (Å)

สภาวะพื้น	C-T	T-T	T-Cz	T-Py	Cz-Py1	Cz-Py 2
CTCz(Py) ₂	9.49(1.46)	-	60.23(1.40)	-	53.08(1.49)	53.11(1.49)
CT Cz(Py) ₂	1.62(1.46)	16.66(1.45)	72.06(1.40)	-	56.96(1.49)	54.98(1.49)
CT Py ₂	0.55(1.46)	12.92(1.45)	-	45.37(1.47)	-	-
สภาวะเร่ง	C-T	T-T	T-Cz	T-Py	Cz-Py1	Cz-Py 2
CTCz(Py) ₂	0.45(1.40)	-	48.62(1.39)	-	64.59(1.50)	64.88(1.50)
CT Cz(Py) ₂	0.09(1.40)	0.37(1.41)	81.48(1.40)	-	65.60(1.50)	65.46(1.50)
CT Py ₂	0.24(1.42)	1.26(1.40)	-	36.61(1.46)	-	-

C-T คือระยะห่างระหว่างคูมารินกับไธโอพีน

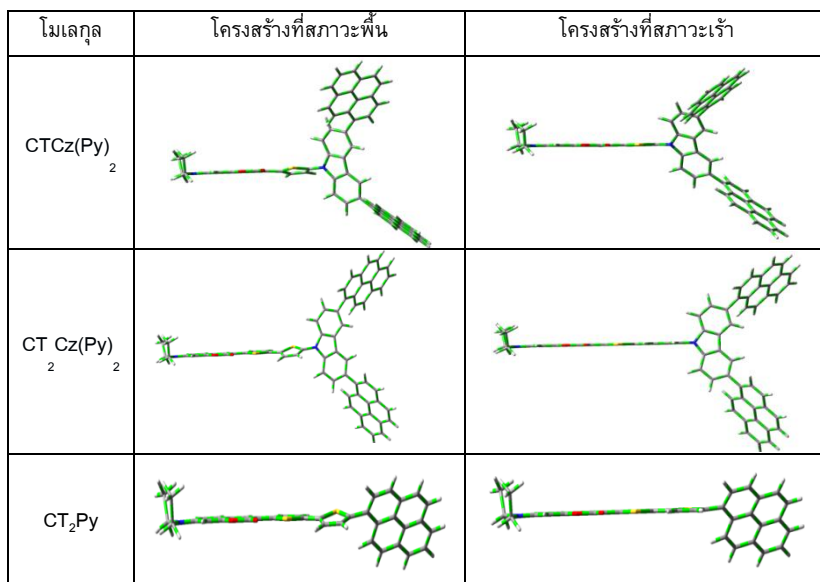
T-T คือระยะห่างระหว่างไธโอพีนกับไธโอพีน

T-Cz คือระยะห่างระหว่างไธโอพีนกับคาร์บาโซล T-Py คือระยะห่างระหว่างไธโอพีนกับฟลูออรีน

Cz-Py คือระยะห่างระหว่างคาร์บาโซลกับไพรีน

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบการกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณ Density of state (DOS)

โมเลกุล	ระดับพลังงาน	coumarin	thiophene1	thiophene2	carbazole	pyrene
CTCz(Py) ₂	LUMO+1	0	0	-	7	93
	LUMO	79	20	-	1	0
	HOMO	7	8	-	32	54
	HOMO-2	47	21	-	4	28
CT ₂ Cz(Py) ₂	LUMO+1	0	0	0	7	93
	LUMO	65	22	12	1	0
	HOMO	20	17	12	18	32
CT ₂ Py	LUMO+2	22	31	20	-	27
	LUMO	56	12	20	-	13
	HOMO	28	25	30	-	17



รูปที่ 2 โครงสร้างที่สภาวะพื้นและโครงสร้างที่สภาวะเร้า


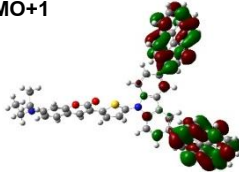

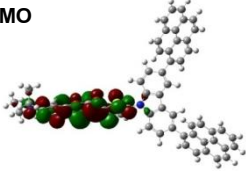
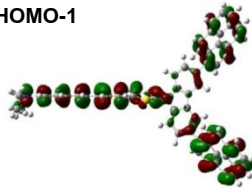
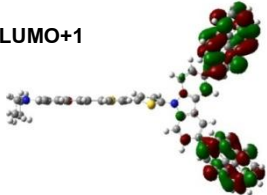
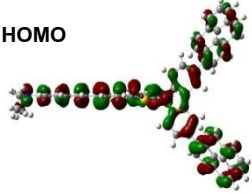
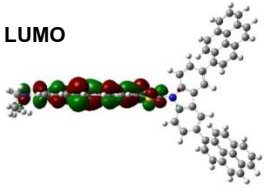

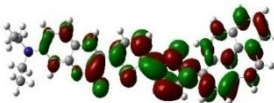


ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gap}) สามารถคำนวณได้ 2 วิธี คือ วิธีแรกคำนวณจากผลต่างของระดับพลังงาน HOMO-LUMO และวิธีที่สองคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี TD-DFT ซึ่งจะทำให้การเปรียบเทียบผลที่ได้จากการคำนวณ และผลที่ได้จากการทดลอง พบว่ามีแนวโน้มเหมือนกันคือ ค่า E_{gap} ของโมเลกุล CTCz(Py)₂ > CT₂Cz(Py)₂ > CT₂Py จากการศึกษาดังกล่าวโดยใช้ระเบียบวิธี TD-DFT พบว่า ค่า E_{gap} ของโมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py คือ 3.04, 2.68 และ 2.51 eV ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองพบว่า ผลการคำนวณค่าพลังงานแถบช่องว่าง มีแนวโน้มที่สอดคล้องกับผลการทดลอง เมื่อมีความยาวคอนจูเกชันเพิ่มขึ้นทำให้ค่า

พลังงานแถบช่องว่างลดลง ซึ่งค่าที่ได้จากการคำนวณโดยระเบียบวิธี TD-DFT มีค่าที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าผลต่างของระดับพลังงาน HOMO-LUMO เนื่องจากการหาค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gap}) ที่ได้จากผลต่างของระดับ HOMO และ LUMO เป็นการคำนวณผลต่างของระดับพลังงาน ซึ่งในความเป็นจริงแล้วเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากระดับพลังงาน HOMO ไปยังระดับพลังงาน LUMO ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงาน จึงทำให้ค่า E_{gap} ที่ได้จากการคำนวณโดยวิธีนี้มีความคลาดเคลื่อนจากผลการทดลอง แสดงในตารางที่ 4

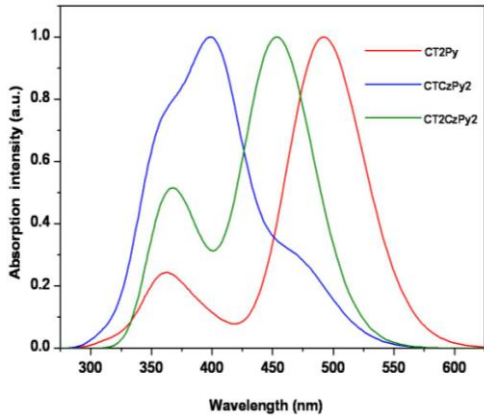
3.3 ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสง

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงทั้ง 3 โมเลกุล ที่ได้จาก 6-31G(d,p) พบพีคการดูดกลืนแสงที่สำคัญ 2 พีค แสดงดัง

รูปที่ 4 ความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสง (λ_{max}) แสดงในตารางที่ 3 โมเลกุล CTCz(Py)₂

CTCz(Py) ₂	HOMO 	LUMO+1 
	HOMO-2 	LUMO 
CT ₂ Cz(Py) ₂	HOMO-1 	LUMO+1 
	HOMO 	LUMO 
CT ₂ Py	HOMO-2 	LUMO+2 
	HOMO 	LUMO 

รูปที่ 3 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน HOMO และ LUMO



รูปที่ 4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงได้จากการคำนวณด้วยเทคนิค TD-DFT/B3LYP/ 6-31G(d,p) (ในสภาวะแก๊ส)

การคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี TD-DFT ที่ระดับ B3LYP/ พบพีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 407 nm เป็นการทรานสิชันจาก HOMO-2 ไปที่ LUMO ซึ่งเป็น $\pi-\pi^*$ ทรานสิชันของหมู่คูมาริน-ไฮโอฟิน และพีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 390 nm เป็นการทรานสิชันจาก HOMO ไปที่ LUMO+1 ซึ่งเป็น $\pi-\pi^*$ ทรานสิชันของหมู่ไพรีน โมเลกุล CT₂Cz(Py)₂ พบพีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 463 nm เป็นการทรานสิชันจาก HOMO ไปที่ LUMO ซึ่งเป็น $\pi-\pi^*$ ทรานสิชันของหมู่คูมาริน-ไฮโอฟิน และพีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 385 nm เป็นการทรานสิชันจาก HOMO ไปที่ LUMO+1 ซึ่งเป็น $\pi-\pi^*$ ทรานสิชันของหมู่ไพรีน จากผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มจำนวนไฮโอฟินเพื่อเพิ่มความยาวคอนจูเกชันส่งผลให้สเปกตรัมเกิดเรดชิฟท์ (red-shift) ซึ่งแนวโน้มในการเกิด red-shift นั้นมีความสอดคล้องกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ (Titiya, 2010) สำหรับโมเลกุล CT₂Py พบพีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 492 nm เป็นการทรานสิชันจาก HOMO ไปที่ LUMO ซึ่งเป็น $\pi-\pi^*$ ทรานสิชันของหมู่คูมาริน-ไฮโอฟิน และพีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 364 nm เป็นการทรานสิชันจาก HOMO ไปที่ LUMO+2 ซึ่งเป็น $\pi-\pi^*$ ทรานสิชันของหมู่ไฮโอฟินและไพรีน แสดงในตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่า

ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) มีค่ามากกว่าโมเลกุล CTCz(Py)₂ และ CT₂Cz(Py)₂ ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากโมเลกุล CT₂Py มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (delocalization) ทั่วทั้งโมเลกุล โครงสร้างมีลักษณะเป็นโคพลานาเกิดการคอนจูเกชันได้ดีกว่า โมเลกุลที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นคาร์บาโซล-ไพรีน CTCz(Py)₂ และ CT₂Cz(Py)₂ ซึ่งผลจากคาร์บาโซลเป็นโมเลกุลที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับไฮโอฟินทำให้โครงสร้างที่บิดไปจากระนาบไฮโอฟิน ส่งผลให้เกิด คอนจูเกชันได้ไม่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลที่ไม่มีคาร์บาโซล CT₂Py

3.4 ศึกษาคุณสมบัติการคายแสง

สเปกตรัมการคายแสงของโมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py ที่ได้การคำนวณจากโครงสร้างที่สภาวะต่ำโดยใช้ระเบียบวิธี TD-DFT ที่ระดับ B3LYP/ 6-31G(d,p) แสดงดังรูปที่ 5 (a) พบว่า การคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 488, 490 และ 539 nm ตามลำดับ จากผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มจำนวนไฮโอฟินเพื่อเพิ่มความยาวคอนจูเกชันส่งผลให้สเปกตรัมเกิดเรดชิฟท์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง (Titiya, 2010) รูปที่ 5 (b) ค่า fluorescence energies (E_{flu}), oscillator strength (f) แสดงในตารางที่ 5 สามารถนำไปคำนวณค่า radiative lifetimes (τ) โดยเป็นค่าที่แสดงถึงช่วงเวลาที่ใช้ในการลดระดับพลังงานจากสภาวะเร้ากลับมาสภาวะพื้นในรูปของการคายแสง ซึ่งถ้ามีค่าน้อยแสดงว่าโมเลกุลเกิดการเรืองแสงได้ง่าย ซึ่งค่า radiative lifetimes ของโมเลกุลคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\tau = \frac{h^2 \epsilon_0 m_e c^3}{2\pi e^2 (E_{flu})^2 f}$$

การคำนวณค่า radiative lifetimes ของโมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py คือ 3.46, 2.01 และ 2.28 ns ซึ่งค่า radiative lifetimes ที่คำนวณได้นั้น มีค่าสอดคล้องกับผลการทดลอง คือมีค่า radiative lifetime อยู่ในช่วง nanosecond ซึ่งมีความสอดคล้องจากผลงานวิจัยของ N. Agarwal และคณะ (2008)

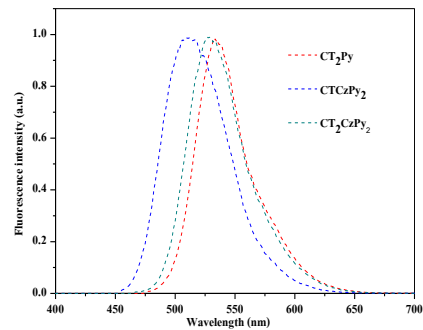
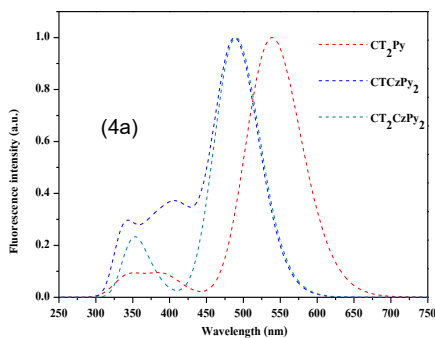
ตารางที่ 3 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gab}) ค่า ความแรงออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength, f) และการทรานสิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT//B3LYP/6-31G(d,p) (ในสภาวะแก๊ส)

Molecules	Electronic transition	E_{gab}^1 (eV)	λ_{max}^1 (nm)	f	Main contribution H=HOMO, L=LUMO	E_{gab}^2 (eV)	λ_{max}^2 (nm)
CTCz(Py) ₂	$S_0 \rightarrow S_1$	3.04	407	0.8533	H -2 \rightarrow L-0 (82%)	2.53	452
	$S_0 \rightarrow S_4$	3.17	390	0.3258	H -0 \rightarrow L+1(91%)		
CT Cz(Py) ₂	$S_0 \rightarrow S_1$	2.68	463	0.9589	H -0 \rightarrow L-0 (88%)	2.41	493
	$S_0 \rightarrow S_4$	3.22	385	0.2735	H -0 \rightarrow L+1(+85%)		
CT Py ₂	$S_0 \rightarrow S_1$	2.51	492	1.6188	H -0 \rightarrow L-0 (84%)	2.35	508
	$S_0 \rightarrow S_4$	3.40	364	0.2515	H -0 \rightarrow L+2 (58%)		

¹ การคำนวณโดยวิธี TD-DFT ² ผลจากการทดลอง [8]

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบพลังงานแถบช่องว่างของการคำนวณโดยวิธี TD-DFT และผลจากการทดลอง (Titiya, 2010)

Molecules	$\Delta_{\text{H-L}}$ (eV)	$E_{\text{gab}}^1(\text{TD})_{\text{gas}}$ (eV)	E_{gab}^2 (eV)
CTCz(Py) ₂	2.97	3.04	2.53
CT Cz(Py) ₂	2.94	2.68	2.41
CT Py ₂	2.78	2.51	2.35



รูปที่ 5 สเปกตรัมการคายแสง (a) ได้จากการคำนวณและ สเปกตรัมการคายแสง (b) ได้จากการทดลอง (Titiya, 2010)

ตารางที่ 5 ค่าพลังงานการคายแสง (fluorescence energies) ความแรงออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength, f) คำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT//CIS/6-31G(d,p) (ในสภาวะแก๊ส)

Molecules	1E (eV) flu	$^1\lambda$ (nm) max	f	Radiative lifetime (ns)	$^2\lambda$ (nm) max
CTCz(Py) ₂	2.53	488	1.0337	3.46	602
CT Cz(Py) ₂	2.52	490	1.7878	2.01	641
CT Py ₂	2.30	539	1.9048	2.28	654

¹ ผลจากการคำนวณ ² ผลจากการทดลอง (Titiya, 2010)

4. สรุปและเสนอแนะ

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO สมบัติเชิงแสงของอนุพันธ์ เอ็นคูมาริน โดยการคำนวณใช้ทฤษฎี DFT และ TD-DFT ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p) พบว่า โมเลกุล CTCz(Py)₂, CT₂Cz(Py)₂ และ CT₂Py มีคุณสมบัติเป็นสารเรืองแสงที่ดี และสามารถเป็นใช้สารส่งผ่านประจุได้ ค่าที่ได้จากการคำนวณมีความสอดคล้องกับผลการทดลอง ดังนั้นการคำนวณใช้ทฤษฎี DFT และ TD-DFT นี้สามารถทำนายสมบัติทางโครงสร้าง ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO สมบัติเชิงแสงของโมเลกุล และสามารถนำไปปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์

5. บรรณานุกรม

Vinich Promarak and Somsak Ruchirawat. 2007. "Synthesis and properties of *N*-carbazole end-capped conjugated molecules". **Tetrahedron**. 63 : 1602–1609.

Tianzhi Yu, Peng Zhang, Yuling Zhao, Hui Zhang ,Jing Meng and Duowang Fan. 2009. "Synthesis, characterization and high-efficiency blue electroluminescence based on coumarin derivatives of 7-diethylamino-coumarin-3-carboxamide". **Organic Electronics**. 10 : 653–660

Chao Tang, Feng Liu, Yi-Jie Xia, Jian Lin, Ling-Hai Xie, Gao-YuZ hong, Qu-Li Fan and Wei Huang 2006. "Fluorene-substituted pyrenes-Novel pyrene derivatives as emitters in nondoped blue OLEDs". **Organic Electronics**. 7: 155–162

Vinich Promarak, Sayant Saengsuwan, Siriporn Jungsuttiwong, Taweesak Sudyoadsuk and Tinnagon Keawin. 2007. "Synthesis and characterization of *N*-carbazole end-capped oligofluorenes". **Tetrahedron Letters**. 48 : 89–93 .

Bo Xu, Jing Yang, Xuesong Jiang, Yuanlong Wang, Huai Sun and Jie Yin. 2009. "Ground and excited states calculations of 7-phenylamino-substituted coumarins". **Journal of Molecular Structure**. 917 : 15–20.

Wenwei Zhao and Wensheng Bian. 2008. "Investigation of the structures and electronic spectra of two coumarins with heterocyclic substituents through TD-DFT calculations". **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**. 859 : 73–78.

Neeraj Agarwal, Pabitra K Nayak and N Periasamy, 2008. "Synthesis, photoluminescence and electrochemical properties of 2,7-diarylfuorene derivatives". **Journal of Chemical Sciences**. 120 : 355-36.

Titiya. 2010. **Synthesis and Characterization of *N*-Coumarin Derivatives for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)**. MsD of Science in Chemistry; Ubon Ratchathani University,